

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11263849 A**

(43) Date of publication of application: **28.09.99**

(51) Int. Cl.

**C08J 3/12**  
**C08F 2/44**  
**C08F261/04**  
**C08L 51/00**  
**C08L101/14**  
**// C08L 23:26**  
**C08L 29:04**  
**C08L101:14**

(21) Application number: **10068135**

(22) Date of filing: **18.03.98**

(71) Applicant: **KURARAY CO LTD**

(72) Inventor: **NAKAMAE MASATO**

**(54) PREPARATION OF SYNTHETIC RESIN  
EMULSION POWDER**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a preparation method of a synthetic resin emulsion powder having remarkably improved redispersion property to water and excellent in film forming property and blocking resistance.

SOLUTION: A synthetic resin emulsion containing a polyvinyl alcohol polymer which is chemically absorbed through sulfide bonding to the surface of a dispersant

which is a polymer comprising one or not less than two kinds selected from the group consisting of ethylenically unsaturated monomers and diene monomers, and a water soluble polymer, and having a weight ratio of polyvinyl alcohol/water soluble polymer of 2/98-97/3 and the total of the polyvinyl alcohol polymer and the water soluble polymer of 5-55 wt.% based on the total solid content of the synthetic resin emulsion, is prepared. This emulsion is spray-dried to obtain the objective powder.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-263849

(43)公開日 平成11年(1999) 9月28日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I
C 0 8 J 3/12	1 0 1	C 0 8 J 3/12 1 0 1
C 0 8 F 2/44		C 0 8 F 2/44 C
261/04		261/04
C 0 8 L 51/00		C 0 8 L 51/00
101/14		101/14
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 8 頁) 最終頁に続く		

(21)出願番号 特願平10-68135

(22)出願日 平成10年(1998) 3月18日

(71)出願人 000001085

株式会社クラレ

岡山県倉敷市酒津1621番地

(72)発明者 仲前 昌人

岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内

(54)【発明の名称】 合成樹脂エマルジョン粉末の製造方法

(57)【要約】

【課題】 水への再分散性の著しく改善された、しかも造膜性、耐ブロッキング性に優れた合成樹脂エマルジョン粉末を提供すること。

【解決手段】 エチレン性不飽和単量体およびジエン系単量体の1種あるいは2種以上から構成される重合体を分散質とし、分散質表面にスルフィド結合を介して化学的に吸着したポリビニルアルコール系重合体を有し、かつ水溶性高分子を含有する合成樹脂エマルジョンであり、さらに前記ポリビニルアルコール/水溶性高分子の重量比が2/98～97/3であり、かつ前記ポリビニルアルコール系重合体と水溶性高分子との合計量が合成樹脂エマルジョンの全固形分に対して5～55重量%である合成樹脂エマルジョンを噴霧乾燥することを特徴とする合成樹脂エマルジョン粉末の製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 エチレン性不飽和単量体およびジエン系単量体の1種あるいは2種以上から構成される重合体を分散質とし、分散質表面にスルフィド結合を介して化学的に吸着したポリビニルアルコール系重合体を有し、かつ水溶性高分子を含有する合成樹脂エマルジョンであり、さらに前記ポリビニルアルコール/水溶性高分子の重量比が2/98～97/3であり、かつ前記ポリビニルアルコール系重合体と水溶性高分子との合計量が合成樹脂エマルジョンの全固形分に対して5～55重量%である合成樹脂エマルジョンを噴霧乾燥することを特徴とする合成樹脂エマルジョン粉末の製造方法。

【請求項2】 請求項1記載の合成樹脂エマルジョンが、メルカプト基を有するポリビニルアルコール系重合体を分散剤とし、エチレン性不飽和単量体およびジエン系単量体の1種あるいは2種以上から構成される重合体を分散質とし、かつ水溶性高分子を含有する合成樹脂エマルジョンである請求項1記載の合成樹脂エマルジョン粉末の製造方法。

【請求項3】 請求項1記載の合成樹脂エマルジョンが、末端にメルカプト基を有するポリビニルアルコール系重合体の存在下に、エチレン性不飽和単量体及びジエン系単量体から選ばれる1種あるいは2種以上の単量体を乳化重合し、水溶性高分子を後添加した合成樹脂エマルジョンである請求項1記載の合成樹脂エマルジョン粉末の製造方法。

【請求項4】 請求項1記載のポリビニルアルコール系重合体の平均重合度が500以上である請求項1記載の合成樹脂エマルジョン粉末の製造方法。

【請求項5】 請求項1記載の合成樹脂エマルジョンにおいて、分散質を構成する重合体がジエン系単量体を構成単位として含み、かつ、ポリビニルアルコール系重合体の平均重合度が100以上である請求項1記載の合成樹脂エマルジョン粉末の製造方法。

【請求項6】 請求項1記載の合成樹脂エマルジョンが、平均粒子径が0.1～3 $\mu$ mである請求項1記載の合成樹脂エマルジョン粉末の製造方法。

【請求項7】 請求項1記載の合成樹脂エマルジョンを抗粘結剤の存在下に噴霧して乾燥する請求項1記載の合成樹脂エマルジョン粉末の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリビニルアルコール系重合体を粒子表面に有する合成樹脂エマルジョン粉末の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】合成樹脂エマルジョン粉末は、通常、合成樹脂エマルジョンを乾燥することにより製造され、合成樹脂エマルジョンに比べて粉末であることにより、取り扱いおよび輸送の点で優れている。また、使用に際し

ては、水を添加し、攪拌することにより容易に水中に再分散するため、セメントあるいはモルタルへの混入剤、接着剤、塗料用バインダーなどの広範な用途に使用されている。しかしながら、合成樹脂エマルジョン粉末として知られているものはビニルエステル系重合体がほとんどである。これは、ビニルエステル系単量体を乳化重合するに際し、ポリビニルアルコール（以下、PVAと略す）を分散剤とすると、該単量体がPVAにグラフトし、ビニルエステル系重合体の分散質表面に化学的にPVAが結合して保護層を形成するため、それを乾燥した場合にも、ビニルエステル系重合体が島、PVAが海となるモルホロジーが保持されることにより、再び水に投入した場合に容易に再分散するためである。

【0003】一方、低分子界面活性剤（乳化剤）を分散剤とする合成樹脂エマルジョンでは、それを噴霧乾燥して得られるエマルジョン粉末は、分散質が容易に融着するため、それから得られたエマルジョン粉末が水へ再分散しない。したがって、PVAを分散剤として乳化重合することができるラジカル反応性の高い単量体（例えば、ビニルエステル系単量体やハロゲン化ビニル系単量体）以外の単量体（例えば、（メタ）アクリル酸エステル系単量体、ジエン系単量体等）では、実質的に低分子界面活性剤や極端に低重合度のPVAを分散剤とする乳化重合で合成樹脂エマルジョンを製造しており、それを噴霧乾燥してエマルジョン粉末としても、水への再分散性の点で問題があった。また、PVAを保護コロイドとしたビニルエステル系重合体を分散質とする合成樹脂エマルジョンにおいても、用いたPVAの全てがビニルエステル系重合体とのグラフト物になっているわけではなく、グラフト効率としては比較的低いため、十分な水への再分散性や耐ブロッキング性を有しているとは言えず、噴霧乾燥時に多量の無機微粒子等の抗粘結剤を添加しているのが実状である。

【0004】さらに、現在、実用化されているビニルエステル系重合体の合成樹脂エマルジョン粉末は、用途によっては耐アルカリ性が低いことが問題にされており、アクリル系合成樹脂エマルジョン、ジエン系合成樹脂エマルジョン等の耐アルカリ性の良好な合成樹脂エマルジョン粉末が要望されているものの、上記の理由により、実用化されているものは少なく、性能も満足できるものは少ない。また、特開平9-151221号公報には、エチレン性不飽和単量体およびジエン系単量体の1種あるいは2種以上から構成される重合体を分散質とし、分散質表面にスルフィド結合を介して化学的に吸着したポリビニルアルコール系重合体を有する合成樹脂エマルジョンを噴霧乾燥することにより再分散性の優れた合成樹脂粉末が得られることが記載され、またその際水溶性添加剤を添加できることも記載されている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、再分

散性のさらに改善された、しかも耐ブロッキング性に優れた合成樹脂エマルジョン粉末の製造方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の実情に鑑み、鋭意検討した結果、エチレン性不飽和単量体およびジエン系単量体の1種あるいは2種以上から構成される重合体を分散質とし、分散質表面にスルフィド結合を介して化学的に吸着したポリビニルアルコール系重合体を有し、かつ水溶性高分子を含有する合成樹脂エマルジョンであり、さらに前記ポリビニルアルコール/水溶性高分子の重量比が2/98～97/3であり、かつ前記ポリビニルアルコール系重合体と水溶性高分子との合計量が合成樹脂エマルジョンの全固形分に対して5～55重量%である合成樹脂エマルジョンを噴霧乾燥する合成樹脂エマルジョン粉末の製造方法が、優れた水への再分散性が一段と改善され、さらに耐ブロッキング性を有する合成樹脂エマルジョン粉末を得るために有効であることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】本発明の合成樹脂エマルジョン粉末の製造方法における合成樹脂エマルジョンは、エチレン性不飽和単量体およびジエン系単量体の1種あるいは2種以上から構成される重合体粒子表面にスルフィド結合を介して化学的に吸着したポリビニルアルコール系重合体を有し、かつ水溶性高分子を含有するものであれば特に制限はないが、メルカプト基を有するポリビニルアルコール系重合体を分散剤とし、エチレン性不飽和単量体およびジエン系単量体の1種あるいは2種以上から構成される重合体を分散質とし、かつ水溶性高分子を含有する合成樹脂エマルジョンが好適であり、メルカプト基を有するポリビニルアルコール系重合体の存在下で、エチレン性不飽和単量体及びジエン系不飽和単量体から選ばれる1種あるいは2種以上の単量体を乳化重合し、水溶性高分子を後添加することによって得られる合成樹脂エマルジョンが最適である。

【0008】本発明の合成樹脂エマルジョン粉末の製造方法における合成樹脂エマルジョンにおいて、水へ再分散した場合に分散質を構成する重合体は、エチレン性不飽和単量体およびジエン系単量体の1種あるいは2種以上から構成される重合体である。エチレン性不飽和単量体としては、エチレン、プロピレン、イソブテン等のオレフィン類、塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン等のハロゲン化オレフィン類、ギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、パーサチック酸ビニル、ピバリン酸ビニル等のビニルエステル類、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸i-プロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸i-ブチル、アクリル酸t-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクタデシル等のア

クリル酸エステル類、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸i-プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸i-ブチル、メタクリル酸t-ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸オクタデシル等のメタクリル酸エステル類、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N, N-ジメチルアクリルアミド、アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸およびそのナトリウム塩のアクリルアミド系単量体類、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル類、酢酸アリル、塩化アリル等のアリル化合物、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、P-メチルスチレンスルホン酸およびそのナトリウム、カリウム塩等のスチレン系単量体類、その他N-ビニルピロリドン等が挙げられ、またジエン系単量体としては、ブタジエン、イソプレン、クロロプレン等が挙げられる。これらの単量体は単独もしくは2種以上を組み合わせて使用される。

【0009】本発明の合成樹脂エマルジョン粉末の製造方法における合成樹脂エマルジョンにおいて、水に再分散した場合に分散剤となるポリビニルアルコール系重合体は、分散質の重合体粒子にスルフィド結合を介して化学的に吸着しているものである。一般的には、本発明の製造方法における合成樹脂エマルジョンは、メルカプト基を有するポリビニルアルコール重合体の存在下でエチレン性不飽和単量体およびジエン系単量体の1種あるいは2種以上からなる単量体を乳化重合して得られるが、使用されるメルカプト基を有するポリビニルアルコール系重合体は、重合体の主鎖中にメルカプト基を有するポリビニルアルコール系重合体を用いても良いが、この重合体は、ポリビニルアルコール自体の酸化によりジスルフィド結合を形成して不溶化する恐れがあるので分子片末端のみにメルカプト基を有するポリビニルアルコール系重合体が、不溶化の心配がなく取扱いが容易であることから好ましい。

【0010】上記の片末端のみにメルカプト基を有するポリビニルアルコール系重合体は、例えば、チオール酢酸の存在下にビニルエステル系単量体を主体とするビニル単量体を重合して得たポリビニルエステル系重合体を常法によりけん化することによって調製することができる。ビニルエステル系単量体はラジカル重合可能なものであれば使用でき、例えば、ギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、バレリン酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、安息香酸ビニル、ピバリン酸ビニル等が挙げられる。中でもポリビニルアルコールを得る観点から酢酸ビニルが好ましい。

【0011】また、ビニルエステル系単量体と共重合可能な単量体を共存させ、共重合することも可能である。例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブテ

ン等のオレフィン類、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸*n*-プロピル、アクリル酸*i*-プロピル、アクリル酸*n*-ブチル、アクリル酸*t*-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクタデシル等のアクリル酸エステル類、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸*n*-プロピル、メタクリル酸*i*-プロピル、メタクリル酸*n*-ブチル、メタクリル酸*t*-ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸オクタデシル等のメタクリル酸エステル類、メチルビニルエーテル、*n*-プロピルビニルエーテル、*i*-プロピルビニルエーテル、*n*-ブチルビニルエーテル、*i*-ブチルビニルエーテル、*t*-ブチルビニルエーテル、ドデシルビニルエーテル、ステアリルビニルエーテル等のビニルエーテル類、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル類、塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン等のハロゲン化ビニル類、酢酸アリル、塩化アリル等のアリル化合物、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、無水マレイン酸、無水フタル酸、無水トリメット酸または無水イタコン酸等のカルボキシル基含有化合物及びそのエステル、エチレンスルホン酸、アリルスルホン酸、メタアリルスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等のスルホン酸基含有化合物、ビニルトリメトキシシラン等のビニルシラン化合物、酢酸イソプロペニル、3-アクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロライド、3-メタクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロライド等が挙げられる。上記単量体の量は5モル%以下が好ましい。

【0012】本発明の合成樹脂エマルジョン粉末の製造方法における合成樹脂エマルジョンに使用されるポリビニルアルコール系重合体の粘度平均重合度（以下平均重合度と略す）は、乾燥後の再分散性やそれを皮膜化した場合の強度等の点で、100以上が好ましく、500以上がより好ましい。しかし、水へ再分散させた場合に分散質を構成する重合体がジエン系単量体単位を有する場合には、単量体組成によっては平均重合度500以上では安定な合成樹脂エマルジョンが得られなかったり、重合系の粘度が極端に高くなったりする不都合が生じる場合があるので、使用するメルカプト基を有するポリビニルアルコール系重合体の平均重合度は100以上であれば差し支えない。また、メルカプト基を有するポリビニルアルコール系重合体は単独で用いても良いが、平均重合度の異なる2種以上のメルカプト基を有するポリビニルアルコール系重合体を平均重合度が100以上、好ましくは500以上になるようにブレンドしたものを用いても良い。一方、ポリビニルアルコール系重合体のけん度は、他の変性基の種類にもよるため一概にはいえないが、ポリビニルアルコール系重合体の水溶性等の観点から、40～99.99モル%であることが好ましく、

50～99.9モル%がより好ましく、60～99.5モル%がさらに好ましい。

【0013】本発明の合成樹脂エマルジョン粉末の製造方法は、一般には、メルカプト基を有するポリビニルアルコール系重合体の存在下で、エチレン性不飽和単量体及びジエン系不飽和単量体から選ばれる1種あるいは2種以上の単量体を乳化重合し、かつ水溶性高分子を添加することによって得られる合成樹脂エマルジョンを噴霧乾燥する方法である。該合成樹脂エマルジョンの製造において、乳化重合の開始剤としては、メルカプト基を有するポリビニルアルコール系重合体のメルカプト基とのレドックス反応によってのみラジカルを発生させる臭素酸カリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過酸化水素、*t*-ブチルハイドロパーオキサイド等の水溶性開始剤やアゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキサイド等の油溶性開始剤が単独または各種還元剤との組み合わせによるレドックス系で用いられる。これらの使用方法是特に制限はないが、初期一括で添加する方法や、連続的に重合系に添加する方法等がとり得る。

【0014】本発明の合成樹脂エマルジョン粉末の製造方法における合成樹脂エマルジョンにおいて、ポリビニルアルコール系重合体の使用量は、単量体100重量部に対して0.5～50重量部、好ましくは1～40重量部、さらに好ましくは2～30重量部である。ポリビニルアルコール系重合体が0.5重量部未満の場合、合成樹脂エマルジョンの重合安定性が低下すると共にポリビニルアルコールを分散剤とする合成樹脂エマルジョンの特徴である機械的安定性や化学的安定性の低下、皮膜強度の低下等が起こる。また、ポリビニルアルコール系重合体が50重量部を越える場合、重合系の粘度上昇による反応熱除去の問題や皮膜耐水性の低下等の問題がある。ポリビニルアルコール系重合体の添加方法は特に制限はなく、初期に一括して添加する方法、初期にポリビニルアルコール系重合体の一部を添加し、重合中に連続的に重合系へ添加する方法等がある。また、従来公知のノニオン性、アニオン性、カチオン性、両性の界面活性剤と併用してもかまわない。

【0015】本発明の合成樹脂エマルジョン粉末の製造方法において、合成樹脂エマルジョンを製造する際の単量体の添加方法として、初期に一括して重合系に添加する方法、初期に単量体の一部を添加し、残りを重合中に連続的に添加する方法、単量体と水と分散剤を予め乳化したものを重合系に連続的に添加する方法等、各種の方法が可能である。

【0016】また、本発明の合成樹脂エマルジョン粉末の製造方法における合成樹脂エマルジョンは、その乳化重合時に連鎖移動剤を添加することもできる。連鎖移動剤としては、連鎖移動が起こるものであれば特に制限はないが、連鎖移動の効率の点でメルカプト基を有する化

合物が好ましい。メルカプト基を有する化合物としては、 $n$ -オクチルメルカプタン、 $n$ -ドデシルメルカプタン、 $m$ -ドデシルメルカプタン等のアルキルメルカプタン、2-メルカプトエタノール、3-メルカプトプロピオン酸等が挙げられる。連鎖移動剤の添加量は、単量体100重量部に対して5重量部以下が好ましい。連鎖移動剤が5重量部を越える場合には、合成樹脂エマルジョンの重合安定性が低下する上、分散質を形成する重合体の分子量が著しく低下し、得られる合成樹脂エマルジョンの耐ブロッキング性等の低下が起こる。

【0017】本発明の合成樹脂エマルジョン粉末の製造方法における合成樹脂エマルジョンは、上記以外の重合条件あるいは重合方法で製造されてもよく、各種の従来公知の乳化重合方法を採用することができる。また、さらに合成樹脂エマルジョン粉末の水への再分散性等の観点から、平均粒子径0.1~3 $\mu$ m、好ましくは0.2~2 $\mu$ mの合成樹脂エマルジョンであることが好ましい。

【0018】本発明においては、合成樹脂エマルジョン粉末の水への再分散性をより改善するために、水溶性高分子を加えることが重要である。水溶性高分子は、合成樹脂エマルジョンの重合中または重合後いずれに添加してもよいが、重合後、噴霧乾燥前に添加すること、いわゆる後添加が、再分散性をより改善させるので効果的である。前記ポリビニルアルコール/水溶性高分子の重量比は2/98~97/3であり、かつ前記ポリビニルアルコール系重合体と水溶性高分子との合計量が合成樹脂エマルジョン中の全固形分に対して5~55重量%である合成樹脂エマルジョンを使用することが、水への再分散性が一段と改善され、さらに耐ブロッキング性を有する合成樹脂エマルジョン粉末を得るために有効である。前記ポリビニルアルコール系重合体と水溶性高分子の含有量がこの範囲にあることにより、後述する実施例からも明らかなように、再分散性がより改善される。前記ポリビニルアルコール/水溶性高分子の好適な重量比は、5/95~95/5であり、また前記ポリビニルアルコール系重合体と水溶性高分子とのより好適な合計量は合成樹脂エマルジョン中の全固形分に対して7~35重量%である。

【0019】水溶性高分子としては、例えば、前記以外の各種ポリビニルアルコール系重合体、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、でんぷん誘導体、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキサイド等の他、水溶性アルキッド樹脂、水溶性フェノール樹脂、水溶性尿素樹脂、水溶性メラミン樹脂、水溶性ナフタレンスルホン酸樹脂、水溶性アミノ樹脂、水溶性ポリアミド樹脂、水溶性アクリル樹脂、水溶性ポリカルボン酸樹脂、水溶性ポリエステル樹脂、水溶性ポリウレタン樹脂、水溶性ポリオール樹脂、水溶性エポキシ樹脂等も使用される。このうちとくに効果的なものは平均重合度が100

~4000、好適には200~2500、けん化度が70~99.9%、好適には80~99%のポリビニルアルコールアルコール系重合体である。

【0020】また、本発明の合成樹脂エマルジョン粉末の製造方法において、得られる合成樹脂エマルジョン粉末の貯蔵安定性、水への再分散性を向上させる目的で、抗粘結剤（ブロッキング防止剤）を使用することが望ましい。ブロッキング防止剤は、噴霧乾燥後のエマルジョン粉末に添加して均一に混合しても良いが、噴霧乾燥する際に合成樹脂エマルジョンをブロッキング防止剤の存在下に噴霧して乾燥することが、均一な混合を行うことができ好適である。

【0021】抗粘結剤としては、微粒子の無機粉末が好ましく、炭酸カルシウム、クレー、無水珪酸、珪酸アルミニウム、ホワイターカーボン、タルク、アルミナホワイター等が使用され、特に平均粒子径が0.01~0.5 $\mu$ mの無水珪酸、珪酸アルミニウム、炭酸カルシウムなどが好ましい。抗粘結剤の使用量は、特に限定されるものではないが、性能上、合成樹脂エマルジョン中の全固形分に対して2~20重量%、さらには2~15重量%が好ましい。また、有機系のフィラー、例えば熱硬化性樹脂粉末等も使用できる。

【0022】本発明の合成樹脂エマルジョン粉末の製造方法は、エチレン性不飽和単量体およびジエン系単量体の1種あるいは2種以上から構成される重合体を分散質とし、分散質表面にスルフィド結合を介して化学的に吸着したポリビニルアルコール系重合体を有し、かつ水溶性添加剤を含有する合成樹脂エマルジョンを噴霧乾燥する方法である。この際の噴霧方式としては、ディスク式、ノズル式などがあるが、いずれの方法でも良い。また、熱源としても、熱風や加熱水蒸気等が用いられる。乾燥条件は、噴霧乾燥機の大きさや種類、合成樹脂エマルジョンの濃度、粘度、流量等によって適宜選択すればよい。乾燥温度は、40℃~150℃が適当であり、この乾燥温度の範囲内で、十分に乾燥した粉末が得られるように、他の乾燥条件を設定することが望ましい。

【0023】本発明の合成樹脂エマルジョン粉末の製造方法により得られる合成樹脂エマルジョン粉末は、使用する用途により、その用途で使用される各種添加剤を配合しておくこともできる。例えば、セメントおよびモルタルなどへの混和剤としての用途では、空気連行剤（AE剤）、減水剤、流動化剤、保水剤、増粘剤、防水剤等、接着剤用には粘性改良剤、保水剤、粘着付与剤、増粘剤等、塗料用バインダーには、粘性改良剤、増粘剤、顔料分散剤、安定剤等が適宜使用される。

【0024】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらによって何等限定されるものではない。なお、実施例中、「部」および「%」はいずれも重量基準を意味する。

## 実施例1

還流冷却器、滴下ロート、温度計、窒素吹込口、攪拌機を備えたガラス製容器に、末端にメルカプト基を有するポリビニルアルコール（PVA-1：重合度1500、鹼化度96.0mol%、メルカプト基含量 $1.5 \times 10^{-5}$ 当量/g）8部とイオン交換水90部を仕込み、95℃で完全溶解させた。次いで、希硫酸によりpH=4とした後、150rpmで攪拌しながら酢酸ビニル10部を添加し、窒素置換後60℃まで昇温した。5%酒石酸水溶液5部を添加した後、0.5%過酸化水素水溶液の連続添加を行い、重合を開始し、さらに2時間かけて酢酸ビニル90部を連続的に添加した。重合開始3時間後、残存酢酸ビニル濃度が1%以下になったため重合を

- ・再分散性：◎ 再分散液が均一で未分散物がない（325メッシュオンが5%以下）。
  - 再分散液が均一で未分散物がない（325メッシュオンが20%以下）。
  - △ 再分散はしているが、未分散物が認められる。
  - × 再分散しない
- ・造膜性：50℃でガラス板上に再分散物を流延し乾燥させる。
  - 均一な皮膜となり、強靱な皮膜が得られる。
  - △ 皮膜にはなるがもろい。
  - × 均一な皮膜が得られない。
- ・耐ブロッキング性：エマルジョン粉末を容器に入れ、25g/cm<sup>2</sup>の荷重をかけて、20℃65%RH下で10日間放置した場合の状態を観察する。
  - ほとんどブロッキングしていない。
  - △ ブロッキングにより一部塊が生じている。
  - × ブロッキングにより全体が塊になる。

## 【0026】比較例1

実施例1において、末端にメルカプト基を有するポリビニルアルコール（PVA-2：重合度1500、鹼化度96.0mol%）を用いない以外は、実施例1と同様にエマルジョン（平均粒子径0.8μm）を得た。このエマルジョンを実施例1と同様に粉末化し、評価した。結果を表1に示す。

## 【0027】実施例2

還流冷却器、滴下ロート、温度計、窒素吹込口、攪拌機を備えたガラス製容器に、末端にメルカプト基を有するポリビニルアルコール（PVA-3：重合度550、鹼化度88.3mol%、メルカプト基含量 $3.3 \times 10^{-5}$ 当量/g）5部とイオン交換水90部を仕込み、95℃で完全溶解させた。次いで、希硫酸によりpH=4とした後、150rpmで攪拌しながらメチルメタクリレート10部、n-ブチルアクリレート10部、n-ドデシルメルカプタン0.1部を添加し、窒素置換後70℃まで昇温した。1%過硫酸カリウム5部を添加し重合を開始し、さらに2時間かけてメチルメタクリレート40部、n-ブチルアクリレート40部、n-ドデシルメルカプタン0.4部を混合したものを連続的に添加した。

終了した。固形分濃度50.5%の安定なポリ酢酸ビニルエマルジョン（平均粒子径0.8μm）を得た。このエマルジョン100部に15%ポリビニルアルコール水溶液（PVA-205、クラレ製）40部、水60部を混合したものと、エマルジョンの固形分に対して5%の無水珪酸微粉末とを別々に100℃の熱風中に同時噴霧して乾燥し、平均粒径60μmのエマルジョン粉末を製造した。

【0025】（エマルジョン粉末の性能評価）エマルジョン粉末100部にイオン交換水100部を添加して、攪拌機により十分攪拌し、以下の物性を評価した。結果を表1に示す。

重合開始3時間後、転化率99.5%となり重合を終了した。固形分濃度52.0%の安定なメチルアクリレート/n-ブチルアクリレート共重合体エマルジョンを得た（平均粒子径0.6μm）。このエマルジョンを用い、以下実施例1と同様にしてポリビニルアルコール水溶液および無水珪酸微粉末を混合して、噴霧乾燥し、エマルジョン粉末をつくり、評価した。結果を表1に示す。

## 【0028】比較例2

実施例2において、末端にメルカプト基を有するポリビニルアルコール（PVA-4：重合度550、鹼化度88.3mol%）を用いない以外は、実施例2と同様にエマルジョンを製造したが、安定なエマルジョンは得られなかった。

## 【0029】比較例3

実施例2において、末端にメルカプト基を有するポリビニルアルコールに変えて、非イオン性界面活性剤（ノニポール200、三洋化成製）を用いる以外は実施例2と同様にしてエマルジョンを得た（平均粒子径0.15μm）。このエマルジョンを用いて実施例1と同様にエマルジョン粉末を得て、評価した。



## 【0030】実施例3

実施例2において、PVA-3の代わりに、PVA-1とPVA-3を重量比で1:1にブレンドしたもの（平均重合度：980）を用いる以外は実施例2と同様ににしてエマルジョンを得た（平均粒子径 $0.9\mu\text{m}$ ）。このエマルジョンを用いて、実施例1と同様にエマルジョン粉末を得て、評価した。

## 【0031】実施例4

窒素吹き込み口、温度計を備えた耐圧オートクレーブに、末端にメルカプト基を有するポリビニルアルコール（PVA-5：重合度350、鹼化度88.5mol%、メルカプト基含量 $7.0\times 10^{-5}$ 当量/g）の4%水溶液100部を仕込み、希硫酸でpH=4に調製し、スチレン60部、トードシルメルカプタン1部を仕込んだ。次いで、窒素置換を行った後、ブタジエン40部を耐圧計量器より圧入して、70℃に昇温した。その後、2%過硫酸アンモニウム10部を圧入して重合を開始した。内圧は $4.5\text{Kg}/\text{cm}^2$ から重合の進行と共に低下し、20時間後には $0.3\text{Kg}/\text{cm}^2$ となり、重合率を求めたところ99.2%であった。固形分濃度49.1%のスチレン-ブタジエン共重合体エマルジョンを得た（平均粒子径 $0.4\mu\text{m}$ ）。得られたエマルジョンを用い、以下実施例1と同様にしてポリビニルアルコール水溶液および無水珪酸微粉末を混合して、噴霧乾燥し、エマルジョン粉末を得て、それを評価した。結果を表1に示す。

## 【0032】実施例5

実施例4において、PVA-6の代わりに、PVA-3を用いる以外は実施例4と同様ににしてエマルジョンを得た（平均粒子径 $0.5\mu\text{m}$ ）。このエマルジョンを用いて実施例1と同様にエマルジョン粉末を得て、評価した。

## 【0033】比較例4

実施例4において、末端にメルカプト基を有するポリビニルアルコール（PVA-6：重合度350、鹼化度88.5mol%）を用いない以外は、実施例3と同様にエマルジョンを製造したが、安定なエマルジョンは得られなかった。

## 【0034】比較例5

実施例4において、末端にメルカプト基を有するポリビニルアルコールに変えて、アニオン性界面活性剤（サンデットBL、三洋化成製）を用いる以外は実施例4と同様にしてエマルジョンを得た（ $0.09\mu\text{m}$ ）。このエマルジョンを用いて実施例1と同様にエマルジョン粉末を得て、評価した。

## 【0035】実施例6

窒素吹き込み口、温度計を備えた耐圧オートクレーブに、末端にメルカプト基を有するポリビニルアルコール（PVA-7：重合度800、鹼化度88.0mol%、メルカプト基含量 $2.7\times 10^{-5}$ 当量/g）の6.25%水溶液80部を仕込み、希硫酸でpH=3.5とした。酢酸ビニル80部を加え、60℃に昇温し、窒素置換を行った。その後、エチレンを $45\text{Kg}/\text{cm}^2$ まで圧入し、5%ロンガリット水溶液を5部添加した。0.4%過酸化水素水溶液を連続的に添加し重合を開始した。3時間後、酢酸ビニル濃度が1.0%となり重合を終了した。固形分濃度55.0%のエチレン-酢酸ビニル共重合体エマルジョンが得られた（平均粒子径 $0.8\mu\text{m}$ ）。このエマルジョンを用いて、以下実施例1と同様にしてポリビニルアルコール水溶液および無水珪酸微粉末を混合して、噴霧乾燥し、エマルジョン粉末を得て、評価した。結果を表1に示す。

## 【0036】比較例6

実施例5において、末端にメルカプト基を有するポリビニルアルコール（PVA-8：重合度800、鹼化度88.0mol%）を用いない以外は、実施例4と同様にエマルジョンを得た（平均粒子径 $0.9\mu\text{m}$ ）。このエマルジョンを実施例1と同様に粉末化し、評価した。結果を表1に示す。

## 【0037】比較例7

実施例1において、水溶性高分子であるポリビニルアルコール系重合体水溶液を使用しない以外は実施例1と同様にして、エマルジョン粉末を得て、評価した。結果を表1に示す。

## 【0038】

## 【表1】

	分散質	分散剤	再分散性	造膜性	耐ブロッキング性
実施例 1	VAc	PVA-1	◎	○	○
比較例 1	VAc	PVA-2	△	△	△
実施例 2	MMA, n-BA	PVA-3	◎	○	○
比較例 2	MMA, n-BA	PVA-4	—	—	—
比較例 3	MMA, n-BA	非イオン界面活性剤	×	—	—
実施例 3	MMA, n-BA	PVA-1/PVA-3=1/1	◎	○	○
実施例 4	St, Bt	PVA-5	◎	○	○
実施例 5	St, Bt	PVA-3	◎	○	○
比較例 4	St, Bt	PVA-6	—	—	—
比較例 5	St, Bt	アニオン界面活性剤	×	—	—
実施例 6	Et, VAc	PVA-7	◎	○	○
比較例 6	Et, VAc	PVA-8	△	△	△
比較例 7	VAc	PVA-1	○	○	○

※ VAc: 酢酸ビニル, MMA: メチルメタアクリレート, n-BA: n-ブチルアクリレート

St: スチレン, Bt: ブタジエン, Et: エチレン

※ PVA-1: 重合度1500、ケン化度96.0mol%、カルボキシル基含量 $1.5 \times 10^{-5}$ 当量/g

PVA-2: 重合度1500、ケン化度96.0mol%

PVA-3: 重合度550、ケン化度88.3mol%、カルボキシル基含量 $3.3 \times 10^{-5}$ 当量/g

PVA-4: 重合度550、ケン化度88.3mol%

PVA-5: 重合度350、ケン化度88.5mol%、カルボキシル基含量 $7.0 \times 10^{-5}$ 当量/g

PVA-6: 重合度350、ケン化度88.5mol%

PVA-7: 重合度800、ケン化度88.0mol%、カルボキシル基含量 $2.7 \times 10^{-5}$ 当量/g

PVA-8: 重合度800、ケン化度88.0mol%

【0039】

【発明の効果】本発明の合成樹脂エマルジョン粉末の製造方法によれば、水への再分散性の著しく改善された、

しかも造膜性、耐ブロッキング性に優れる合成樹脂エマルジョン粉末が得られる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>6</sup>  
// C08L 23:26  
29:04  
101:14

識別記号

F I